



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Offic européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

O 115 778
A1

⑯ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

㉑ Anmeldenummer: 84100160.5
㉒ Anmeldetag: 09.01.84
㉓ Int. Cl.³: **A 61 N 1/04, A 61 N 1/36,**
A 61 B 5/04

㉔ Priorität: 11.01.83 DE 3300668

㉕ Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin**
und München Wittelsbacherplatz 2,
D-8000 München 2 (DE)

㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.08.84
Patentblatt 84/33

㉗ Erfinder: **Mund, Konrad, Dr., Langenbrucker Weg 6,**
D-8521 Uttenreuth (DE)
Erfinder: **Freller, Helmut, Steinbergstrasse 34a,**
D-8505 Röthenbach (DE)
Erfinder: **Hörauf, Friedrich, Wilhelm-Marx-Strasse 26,**
D-8500 Nürnberg (DE)

㉘ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL

㉙ Elektrode für medizinische Anwendungen.

㉚ Zur Erweiterung des Angebots an wirksamen und
brauchbaren Elektroden für medizinische Anwendungen wird
eine Elektrode vorgeschlagen, die aus einem elektrisch leitenden
Trägermaterial besteht und im aktiven Bereich eine poröse
Schicht aus einem Carbid, Nitrid oder Carbonitrid wenigstens
eines der Metalle Titan, Vanadium, Zirkonium, Niob, Molybdän,
Hafnium, Tantal oder Wolfram aufweist.

EP 0 115 778 A1

0115778

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 82 P 3375 E

5 Elektrode für medizinische Anwendungen

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für medizinische Anwendungen, insbesondere eine implantierbare Reizelektrode.

10 Elektroden für medizinische Anwendungen gelangen in Form von Effektoren und Sensoren zum Einsatz. Unter Effektoren werden dabei Elektroden verstanden, mit denen eine Reizwirkung ausgeübt wird. Sensoren sind
15 Elektroden, mit denen gemessen wird. Beispiele für Effektoren sind Reizelektroden für Herzschrittmacher sowie Elektroden zur Reizung von Nerven und Muskeln. Als Sensoren kommen insbesondere Mikroelektroden zur Potentialaufnahme sowie EEG- und EKG-Elektroden in
20 Betracht, d.h. Elektroden zur Messung von Gehirn- bzw. Herzströmen.

Implantierbare Reizelektroden, beispielsweise für Herzschrittmacher, bestehen in den meisten Fällen aus einem
25 Elektrodenschaft mit einer isolierten Kabelzuleitung und aus einem Elektrodenkopf zur Übertragung der Stimulationsimpulse, d.h. dem aktiven oder wirksamen Bereich der Elektrode. An derartige Elektroden werden im wesentlichen zwei Forderungen gestellt:
30 1. Das Elektrodenmaterial muß körperverträglich sein, d.h. die Bildung von Bindegewebsschichten sollte, wenn sie nicht ohnehin unterbleibt, sehr gering sein; die Dicke sollte auf jeden Fall unter 100 μm bleiben. Außerdem soll die Reizschwelle weitgehend
35 konstant bleiben.

2. An der Phasengrenze Elektrode/Körperflüssigkeit soll sich eine hohe Doppelschichtkapazität ausbilden, so daß der Polarisationsanstieg während der Reizimpulse (0,5 bis 1 ms, 1 Hz, 10 mA, 10 mm²) kleiner als 5 V bleibt.

Die geforderte hohe Doppelschichtkapazität wirkt sich bei Reizelektroden, und auch allgemein bei Effektoren, günstig aus, weil durch den aufgeprägten Strom nur 10 geringe Potentialänderungen entstehen, elektrochemische Reaktionen mit der Körperflüssigkeit weitgehend unterbleiben und der Energieaufwand gering ist. Im Falle von Sensoren, bei denen nur ein kleiner Meßstrom fließt, erleichtert eine hohe Kapazität der Elektroden 15 die Erfüllung der Anforderungen, die an die Eingangsimpedanz von Verstärkern zu stellen sind; außerdem wird das Rauschen reduziert.

Die vorstehend genannten Forderungen werden in besonders hohem Maße von Elektroden erfüllt, bei denen der Elektrodenkopf, d.h. allgemein der aktive Bereich, aus Glaskohlenstoff besteht (siehe: DE-OS 26 13 072). Die hohe Doppelschichtkapazität von bis zu 0,1 F/cm² (γ = 1 Hz) wird durch eine Aktivierung der Oberfläche 25 des Glaskohlenstoffs erreicht, wobei eine dünne, fest haftende Schicht aus Aktivkohle, d.h. eine Oberfläche mit mikroporöser Struktur, erhalten wird.

Aktivierter Glaskohlenstoff stellt somit ein Elektrodenmaterial mit großer Kapazität dar, das darüber hinaus auch eine gute Körperverträglichkeit aufweist, und kann deshalb die metallischen Materialien, wie 30 Platin/Iridium für Reizelektroden, Platin und Wolfram für Mikroelektroden und Silber/Silberchlorid für EKG-Elektroden, ersetzen, welche eine Degenerierung des 35

angrenzenden Gewebes bewirken. Bei Glaskohlenstoff andererseits können aber Probleme hinsichtlich der mechanischen Bearbeitung (bei der Herstellung) und der Kontaktierung auftreten, was wiederum bei Metallelektroden nicht der Fall ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bislang bei Elektroden für medizinische Anwendungen hinsichtlich des Elektrodenmaterials auftretenden Probleme zu vermeiden und somit das Angebot an wirksamen und brauchbaren Elektroden zu verbreitern.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Elektrode aus einem elektrisch leitenden Trägermaterial besteht und im aktiven Bereich eine poröse Schicht aus einem Carbid, Nitrid oder Carbonitrid wenigstens eines der Metalle Titan, Vanadium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal oder Wolfram aufweist. Dabei soll der aktive Bereich wenigstens zum Teil eine derartige poröse Schicht aufweisen.

Die die Carbide, Nitride und Carbonitride bildenden Metalle sind sämtlich Elemente der vierten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems und zählen somit zu den sogenannten Übergangsmetallen. Carbide MeC und Nitride MeN der genannten Art (Me = Metall) sind beispielsweise TiC , TiN , ZrC , ZrN , TaC und TaN . Es handelt sich dabei im wesentlichen um die stöchiometrischen Verbindungen, Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis können aber gegeben sein. Die Carbonitride weisen die Zusammensetzung Me_xC_{1-x} auf, wobei x einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen kann; beispielhaft sei hierzu die Verbindung $TiC_{0,5}N_{0,5}$ genannt. In allen Fällen können auch "gemischte" Verbindungen vorliegen, d.h. Me kann für verschiedene Metalle stehen; eine derartige Verbindung ist beispielsweise das Carbid $(W,Ti)C$.

0115778

-4- VPA 82 P 3375 E

Darüber hinaus können die genannten Verbindungen auch in Form von Gemischen zum Einsatz gelangen.

Bei der erfindungsgemäßen Elektrode weist die poröse

5 Schicht aus Metallcarbid, -nitrid oder -carbonitrid, die gut elektronisch leitend ist, im allgemeinen eine Dicke zwischen 1 und 100 μm auf; vorzugsweise liegt die Schichtdicke zwischen 5 und 50 μm . Dabei ergeben sich Doppelschichtkapazitäten von 10 mF/cm^2 bis zu

10 100 mF/cm^2 . Aufgrund dieser hohen Kapazität und der sich daraus ergebenden niedrigen Polarisation sowie der durch eine gute Körperverträglichkeit bedingten Stabilität der Reizschwelle sind die erfindungsgemäßen Elektroden mit Elektroden aus aktiviertem Glaskohlen-

15 stoff vergleichbar. Hinsichtlich der Kontaktierung weisen die erfindungsgemäßen Elektroden, da sie aus elektrisch leitendem Material bestehen, gegenüber Glaskohlenstoff-Elektroden aber Vorteile auf.

20 Bei Herzschrittmachern dauern die einzelnen Reizimpulse 0,5 bis 1 ms. Dies bedeutet, daß innerhalb dieser kurzen Zeit der Strom weitgehend in die poröse Schicht eindringen muß, um die Kapazität so weit wie möglich zu nutzen. Dieses Ziel ist aber nur dann zu erreichen,

25 wenn der ohmsche Widerstand des Elektrolyten im Poresystem ausreichend niedrig ist, wie dies bei der erfindungsgemäßen Elektrode der Fall ist. Charakteristisch ist dabei das Produkt aus volumenbezogener Kapazität c , spezifischem Widerstand ρ des Elektrolyten in den Poren

30 und dem Quadrat der Dicke d der porösen Schicht. Die Grenzbedingung lautet: $2\pi \cdot \gamma \cdot c \cdot \rho \cdot d^2 \ll 1$.

35 Die poröse Carbid-, Nitrid- oder Carbonitridschicht befindet sich auf einem elektrisch leitenden Trägermaterial. Dieses Trägermaterial muß im wesentlichen



-5- VPA 82 P 3375 E

blut- und gewebeverträglich, d.h. körperverträglich sein. Als Trägermaterial kommen bei der erfindungsgemäßen Elektrode deshalb Metalle und Metallegierungen, wie Elgiloy und nichtrostender Stahl (sogenannter 5 VA-Stahl), in Frage. Vorzugsweise werden Platin und Titan eingesetzt; daneben können aber auch andere Edelmetalle verwendet werden. Darüber hinaus kann das Trägermaterial beispielsweise auch aus mit Metall überzogenem Kunststoff bestehen. Bei der erfindungsgemäßen 10 Elektrode weist zumindest der aktive Bereich die dünne poröse Schicht auf. Gegebenenfalls können aber auch andere (metallische) Bereiche der Elektrode mit einer derartigen Schicht versehen sein.

15 Bei der erfindungsgemäßen Elektrode kann sich zwischen dem Trägermaterial und der dünnen porösen Schicht vorteilhaft eine dichte Schicht befinden, die aus demselben Material besteht wie die poröse Schicht. So kann beispielsweise auf Titan als Elektrodenmaterial 20 zunächst eine dichte Titannitridschicht und dann eine poröse Titannitridschicht angeordnet sein. Durch die zusätzliche dichte Schicht kann eine Mischpotentialbildung verhindert werden. Darüber hinaus entfällt hierbei auch das Erfordernis, daß das Trägermaterial 25 körperverträglich sein muß. Die Dicke der dichten, d.h. nicht-porösen Schicht beträgt vorzugsweise zwischen 2 und 10 μm .

30 Die dünnen porösen Schichten werden vorzugsweise durch reaktives Ionenplattieren, d.h. durch physikalische Dampfabscheidung, auf dem als Substrat dienenden Trägermaterial, wie Titan und Platin, aufgebracht. Dazu wird beispielsweise mit einem Elektronenstrahlverdampfer aus einem Vorrat des carbid-, nitrid- bzw. carbonitrid- 35 bildenden Metalls dieses Metall in einer stickstoff-

und/oder methanhaltigen Atmosphäre (daneben ist beispielsweise Argon als Inertgas vorhanden) verdampft und dann wird auf dem Substrat die entsprechende Metallverbindung, d.h. das Carbid, Nitrid oder

5 Carbonitrid, als dünne Schicht abgeschieden. Der N_2 - bzw. CH_4 -Partialdruck beträgt hierbei im allgemeinen etwa zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-1}$ mbar. Das reaktive Ionenplattieren kann aber auch mit einer Magnetron-sputterquelle erfolgen, wobei die Reaktionsgasdrücke

10 für N_2 bzw. CH_4 etwa um eine Größenordnung niedriger liegen ($4 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Bei der Herstellung einer Elektrode, bei der sich zwischen dem Trägermaterial und der porösen Schicht

15 eine entsprechende dichte Schicht befindet, wird vorteilhaft so vorgegangen, daß während der Beschichtung des Substrats der N_2 - und/oder CH_4 -Partialdruck langsam erhöht wird, und zwar beispielsweise von einem Wert etwa zwischen $2 \cdot 10^{-3}$

20 und $8 \cdot 10^{-3}$ mbar auf einen Wert zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-1} mbar. Bei einem derartigen Vorgehen bildet sich dann nämlich auf dem Substrat zuerst die dichte, d.h. nicht-poröse Schicht und nachfolgend die entsprechende poröse Schicht. Neben dem N_2 - bzw. CH_4 -Partialdruck ist

25 die Bildung von dichten bzw. porösen Schichten im übrigen noch abhängig vom Ionenstrom der Gasentladung, die zwischen dem Substrat und dem Elektronenstrahlverdampfer gezündet wird.

30 Die erfindungsgemäße Elektrode eignet sich insbesondere für folgende Anwendungen:

- Reizelektroden

Das Poresystem der porösen Schicht erzeugt eine hohe Doppelschichtkapazität, die beispielsweise für Reizelektroden von implantierbaren Herzschrittmachern

35 angestrebt wird, um den Energieaufwand gering zu halten.

0115778

-7-

VPA 82 P 3375 E

- Mikroelektroden

Dies sind im einfachsten Fall dünne Drähte mit einem Durchmesser von weniger als 50 μm , welche zugespitzt sind. Derartige Elektroden sind vorteilhaft im wesentlichen vollständig mit einer dünnen porösen Schicht versehen. Dabei bildet sich dann beim Eintauchen in den Elektrolyt an der (aktiven) Elektrodenspitze die hohe Doppelschichtkapazität aus, während die Poren der porösen Schicht längs des Elektrodenschaftes, d.h. des Drahtes, einen guten Haftgrund für die Isolation darstellen.

- EEG- und EKG-Elektroden

Auch hierbei ist die erzielbare hohe Kapazität wichtig. Wesentlich ist aber auch, daß die poröse Schicht auf dem Trägermaterial abriebfest verankert ist und die Elektrode - nach entsprechender Reinigung - somit mehrfach verwendet werden kann.

- Gegenelektroden

Vorteilhaft ist es beispielsweise, wenn Reiz- und Gegenelektrode aus demselben Material bestehen, weil dann keine materialbedingten Potentialdifferenzen auftreten können.

Anhand von Beispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden jeweils Elektroden verwendet, deren poröse Schicht eine Dicke von ca. 30 μm aufwies.

30

Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften dienten beispielsweise mit Titanitrid beschichtete Titanbleche, die in einer Halbzellenanordnung mit 0,15 M NaCl als Elektrolyt untersucht wurden. Die

BAD ORIGINAL



Elektroden stellten dabei ein Potential γ/H_2 rev = 0,89 V ein. Bei potentiodynamischer Belastung ergab sich zu Belastungsbeginn eine Doppelschichtkapazität von 68 mF/cm^2 , die sich während einer Belastungsdauer von 88 h nicht änderte. Die Untersuchungen zeigten, daß bis zu einem Potential von 1,1 V keine Korrosion erfolgt, die Elektroden sind somit ausreichend stabil.

Zur Untersuchung der Körperverträglichkeit der Elektroden wurden sowohl Titanbleche mit einer schwarzen porösen TiN-Schicht als auch solche mit einer gelben dichten TiN-Schicht in den Oberschenkelmuskel von Katzen implantiert (Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm). Nach einer Implantationsdauer von 5 Wochen ergaben sich zwischen den verschiedenen Proben, d.h. bei passiv implantierten Elektroden, hinsichtlich des Bindegewebswachstums keine Unterschiede. Darüber hinaus betrug die Dicke der Bindegewebsschicht bei allen Proben weniger als 60 μm , d.h. es liegt eine nahezu ideale Gewebeverträglichkeit vor.

Aus Ti-Draht wurden Elektrodenköpfe in Form von Halbkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm hergestellt. Diese Halbkugeln wurden mit porösem Titannitrid beschichtet, der Elektrodenschaft wurde mit einer Elgiloy-Wendel kontaktiert. Bei zur Implantation vorgesehenen Elektroden wird der Elektrodenschaft im übrigen stets mit einem geeigneten Material, wie Kunststoff, überzogen, so daß sich hierbei keine Probleme bezüglich der Körperverträglichkeit ergeben. Die Doppelschichtkapazität derartiger Reizelektroden, die potentiostatisch aus Impedanzmessungen ermittelt wurde, ergab sich - in 0,15 M NaCl - zu $21,5 \text{ mF/cm}^2$ bei $\gamma = 1 \text{ Hz}$. Wegen der hohen Porosität der Schichten ist diese Kapazität aber bis zu Frequenzen von 10 Hz zugänglich.

0115778

-9- VPA 82 P 3375 E

Im Tierversuch (Implantation der Reizelektroden im Oberschenkelmuskel von Katzen) wurde eine Kapazität von $10,5 \text{ mF/cm}^2$ (bei $\gamma = 1 \text{ Hz}$) ermittelt. Dieser Wert liegt - bedingt durch die Körperflüssigkeit - um ca. 50 % 5 niedriger als der Wert der in-vitro-Messungen (NaCl). Wesentlich ist dabei aber, daß sich die Kapazitätswerte auch nach einer Implantationsdauer von 42 Tagen nicht veränderten. Während dieser Zeit bildete sich eine dünne Bindegewebsschicht mit einer Dicke zwischen 30 10 und 60 μm , was erneut die gute Gewebeverträglichkeit unter Beweis stellt.

Die erfindungsgemäße Elektrode kann auch mehrere Bereiche aufweisen, die mit einer porösen Schicht 15 versehen sind. Diese Bereiche wechseln sich dann mit Bereichen ab, welche keine poröse Schicht aufweisen. Durch eine derartige geometrische Anordnung kann erreicht werden, daß die Stromdichte in bestimmte Richtungen ansteigt.

20

6 Patentansprüche

ORIGINAL

Patentansprüche

1. Elektrode für medizinische Anwendungen, insbesondere implantierbare Reizelektrode, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem elektrisch leitenden Trägermaterial besteht und im aktiven Bereich eine poröse Schicht aus einem Carbid, Nitrid oder Carbonitrid wenigstens eines der Metalle Titan, Vanadium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal oder Wolfram aufweist.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht eine Schichtdicke zwischen 1 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 µm, aufweist.
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Titan oder Platin ist.
4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen dem Trägermaterial und der porösen Schicht eine dichte Schicht aus einem entsprechenden Material wie die poröse Schicht befindet.
5. Elektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die dichte Schicht eine Schichtdicke zwischen 2 und 10 µm aufweist.
6. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere Bereiche mit einer porösen Schicht aufweist, wobei die Bereiche mit poröser Schicht durch Bereiche ohne poröse Schicht voneinander getrennt sind.



Eur päisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0115778
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84100160.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
Y	<p><u>EP - A1 - 0 054 781 (KONTRON)</u></p> <p>* Seite 3, Zeilen 14-16, 33-35; Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 2; Seite 1, Zeile 19 - Seite 2, Zeile 4; Seite 6, Zeilen 6-10 *</p> <p>--</p>	1	<p>A 61 N 1/04</p> <p>A 61 N 1/36</p> <p>A 61 B 5/04</p>
Y	<u>US - A - 4 281 669 (MACGREGOR)</u>	1.	
A	<p>* Spalte 3, Zeilen 8-31; Spalte 5, Zeilen 14-41; Spalte 9, Zeilen 7-9; Spalte 10, Zeilen 37-45; Spalte 19, Zeilen 22-24 *</p> <p>--</p>	2,3	
A	<p><u>EP - A1 - 0 043 461 (SORIN BIO-MEDICA)</u></p> <p>* Seite 3, Zeilen 20-30; Seite 2, Zeilen 6-13 *</p> <p>--</p>	1-3	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)</p>
A	<p><u>DE - A1 - 2 702 240 (CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY)</u></p> <p>* Seite 9, Zeilen 2-16; Seite 10, Absatz 1; Seite 11, Absätze 2,3 *</p> <p>--</p>	1,3	<p>A 61 N</p> <p>A 61 B</p> <p>H 01 B</p> <p>H 01 L</p>
A	<p>IEEE TRANSACTIONS ON BIOMEDICAL ENGINEERING, Band BME-29, Nr. 4, April 1982, New York</p> <p>H. LERNER, R. ZAHRADNIK, M. BUCH-BINDER "Miniature Implantable Tantalum/Tantalum Oxide Stimulating Electrodes"</p> <p>Seiten 290-292</p>	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 25-04-1984	Prüfer NEGWER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0115778
Nummer der Anmeldung

Nummer der Anmeldung

EP 84100160.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	* Seite 290, rechte Spalte, Absätze 2,4; Seite 291, linke Spalte, Absatz 2 *		

A	<u>DE - A - 2 165 622 (SIEMENS)</u> * Seite 3, Absatz 2; Fig. 1 *	1,3,6	

A	<u>US - A - 3 862 017 (TSUNEMITSU)</u> * Spalte 2, Zeilen 6-30 *	1,3,4, 6	

A	<u>EP - A2 - 0 064 289 (MEDTRONIC)</u> * Seite 5, Zeilen 3-5, 12-35 *	1-3,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.?)

A	<u>FR - A - 2 225 179 (LAGERGREN)</u> * Seite 3, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 6 *	6	

A,D	<u>DE - A1 - 2 613 072 (SIEMENS)</u> -----		